



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets 5 : C08F 220/18, C09D 133/04	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 91/15524 (43) Date de publication internationale: 17 octobre 1991 (17.10.91)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR91/00280 (22) Date de dépôt international: 5 avril 1991 (05.04.91) (30) Données relatives à la priorité: 90/04506 9 avril 1990 (09.04.90) FR (71) Déposant: CRAY VALLEY S.A. [FR/FR]; Tour Total, 24, cours Michelet, F-92800 Puteaux (FR). (72) Inventeur: TRIPETTE, Claude ; 52, rue du Professeur-Calmette, F-60550 Verneuil-en-Halatte (FR). (74) Mandataire: DUBOST, Thierry; Cray Valley S.A., B.P. 22, F-60550 Verneuil-en-Halatte (FR).		(81) Etats désignés: JP, KR. Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>
(54) Title: ACRYLIC (CO)POLYMERS IN SOLUTION AND THEIR APPLICATION TO THE FORMULATION OF COATING COMPOSITIONS (54) Titre: (CO)POLYMERES ACRYLIQUES EN SOLUTION ET LEUR APPLICATION A LA FORMULATION DE COMPOSITIONS DE REVETEMENT (57) Abstract <p>These (co)polymers in solution in a saturated aliphatic hydrocarbon containing at least 6 carbon atoms comprise, for 100 parts by weight of alkyl (meth)acrylate, approximately 10-100 parts by weight of at least one higher primary alkyl (meth)acrylate containing at least 8 carbon atoms and 0-99 parts by weight of at least one comonomer chosen from the lower primary alkyl (meth)acrylates containing 1 to 6 carbon atoms and the dialkylaminoalkyl (meth)acrylates the alkyl groupings of which contain approximately 1 to 6 carbon atoms. The coating compositions can be used, depending on their T_g, as binder-dispersants for pigmented pastes in the paint and solvent ink industry; tacking polymers for pressure-sensitive adhesives in household adhesive articles, self-adhesive polyester foams, adhesive tapes; tacking polymers for formulating solvent glues for textile or plasticized PVC floor coverings, tacking polymers for contact adhesives of the double face application type for the building industry.</p> (57) Abrégé <p>Ces (co)polymères en solution dans un hydrocarbure aliphatique saturé au moins en C₆ comprennent, pour 100 pp de (méth)acrylate d'alkyle: 10-100 pp environ d'au moins un (méth)acrylate d'alkyle primaire supérieur au moins en C₈, et 0-90 pp environ d'au moins un comonomère choisi parmi les (méth)acrylates d'alkyle primaire inférieur en C₁-C₆ et les (méth)acrylates de dialkylaminoalkyle dont les groupements alkyle sont en C₁-C₆ environ. Les compositions de revêtement peuvent être utilisées, selon leur T_g, comme liants-dispersants pour pâtes pigmentaires dans l'industrie des peintures et des encres en solvants; polymères ayant un pouvoir collant pour adhésifs sensibles à la pression dans des articles adhésifs ménagers, mousses de polyester auto-adhésives, rubans adhésifs; polymères à pouvoir collant pour formulation de colles en solvants pour revêtements de sols textiles ou en PVC plastifié, polymères à pouvoir collant pour adhésifs de contact du type encollage double face pour le bâtiment.</p>		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Autriche	ES	Espagne	MG	Madagascar
AU	Australie	FI	Finlande	ML	Mali
BB	Barbade	FR	France	MN	Mongolie
BE	Belgique	GA	Gabon	MR	Mauritanie
BF	Burkina Faso	GB	Royaume-Uni	MW	Malawi
BG	Bulgarie	GN	Guinée	NL	Pays-Bas
BJ	Bénin	GR	Grèce	NO	Norvège
BR	Brésil	HU	Hongrie	PL	Pologne
CA	Canada	IT	Italie	RO	Roumanie
CF	République Centrafricaine	JP	Japon	SD	Soudan
CG	Congo	KP	République populaire démocratique de Corée	SE	Suède
CH	Suisse	KR	République de Corée	SN	Sénégal
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SU	Union soviétique
CM	Cameroun	LK	Sri Lanka	TD	Tchad
CS	Tchécoslovaquie	LU	Luxembourg	TG	Togo
DE	Allemagne	MC	Monaco	US	Etats-Unis d'Amérique
DK	Danemark				

(CO)POLYMERES ACRYLIQUES EN SOLUTION ET LEUR APPLICATION A LA FORMULATION DE COMPOSITIONS DE REVETEMENT.

La présente invention se rapporte à de nouveaux (co)polymères acryliques en solution dans des hydrocarbures aliphatiques lourds et à leur application à la fomulation de compositions de revêtement telles que peintures et adhésifs.

La plupart des polymères et copolymères à base de monomères acryliques et méthacryliques possèdent une faible solubilité dans les solvants hydrocarbonés aliphatiques, en particulier des hydrocarbures aliphatiques ayant de 6 à 14 atomes de carbone, ce qui a pour conséquence de limiter leur possibilité d'emploi dans des formulations en solvant exigeant simultanément de faibles viscosités à température ambiante et des extraits secs élevés, par exemple dans les industries des peintures et des adhésifs. Ces industries sont donc depuis longtemps à la recherche de polymères et copolymères acryliques possédant une forte solubilité dans les hydrocarbures aliphatiques lourds et dont les solutions dans ces hydrocarbures présentent des viscosités - à température ambiante - faibles ou modérées même lorsque leurs taux de matières sèches (dits "extraits secs") sont élevés, ceci constituant le problème visé par la présente invention.

La présente invention est basée sur la découverte surprenante que ce problème peut être résolu en choisissant d'une part comme monomère obligatoire un acrylate ou méthacrylate d'alkyle primaire dont le groupe alkyle primaire, de préférence ramifié, possède au moins 8 atomes de carbone, et en choisissant d'autre part comme comonomère facultatif un acrylate ou méthacrylate de dialkylamino-alkyle dont les groupements alkyle possèdent, de préférence, de 1 à 6 atomes de carbone et/ou un acrylate ou méthacrylate d'alkyle primaire dont le groupe alkyle primaire possède de 1 à 6 atomes de carbone.

Le brevet allemand n° 1 594 005 décrit un adhésif acrylique et un produit de r vêtement acrylique insensibles

à l'eau composés de copolymères comprenant de 20 à 80% en poids d'un acrylate d'alkyle primaire et de 80 à 20% en poids d'un acrylate d'alkyle secondaire ou tertiaire, ces copolymères pouvant être formés par polymérisation en solution dans des hydrocarbures aliphatiques ayant notamment de 4 à 7 atomes de carbone. Il y est toutefois précisé qu'on leur préfère les solvants hautement volatils et possédant une certaine action de modification sur le polymère en formation, parmi lesquels le toluène, le xylène, le bromotrichlorométhane, la méthyléthylcétone et la méthylisobutylcétone.

Le brevet britannique n° 971 673 décrit un copolymère, obtenu par polymérisation dans l'eau, de méthacrylate de méthyle et d'un ester d'acide (méth)acrylique et d'un alcool primaire ayant de 4 à 12 atomes de carbone, ledit ester formant de 3 à 20% en moles du copolymère.

Enfin, le brevet britannique n° 779 687 indique qu'un copolymère de 40% en poids de méthacrylate de n-butyle et 60% en poids de méthacrylate d'éthyle en solution à 10% dans le dioxanne ne montre aucune propriété adhésive.

Un premier objet de la présente invention consiste en des (co)polymères à base de (méth)acrylate d'alkyle en solution dans un hydrocarbure aliphatique saturé, caractérisés en ce que pour 100 parties en poids de (méth)acrylate d'alkyle, ils comprennent :

- de 10 à 100 parties en poids environ d'au moins un acrylate ou méthacrylate d'alkyle primaire supérieur dont le groupe alkyle primaire supérieur possède au moins 8 atomes de carbone, et
- de 0 à 90 parties en poids environ d'au moins un comonomère choisi parmi les acrylates et méthacrylates d'alkyle primaire inférieur dont le groupe alkyle primaire inférieur possède de 1 à 6 atomes de carbone et les acrylates et méthacrylates de dialkylamino-alkyle dont les groupements alkyle possèdent de 1 à 6 atomes de carbone environ, et

en ce que ledit hydrocarbure aliphatique saturé possède au moins 6 atomes de carbone.

L'acrylate ou méthacrylate d'alkyle supérieur faisant obligatoirement partie du (co)polymère selon

5 l'invention possède un groupe alkyle comprenant par exemple de 8 à 20 atomes de carbone. Ce groupe alkyle supérieur est de préférence ramifié. A titre d'exemples, on peut citer notamment les groupes 2-éthylhexyle et 3,5,5-tri-méthylhexyle.

10 Comme exemples de comonomères éventuellement présents dans les (co)polymères en solution selon l'invention, on peut citer notamment les acrylates et méthacrylates de méthyle, éthyle, n-propyle, n-butyle et diméthyl-aminoéthyle.

15 En fonction de la solubilité dans l'hydrocarbure recherchée, et en fonction de la viscosité - à température ambiante - de la solution recherchée, la teneur pondérale en comonomère sera adaptée en fonction de la nature dudit comonomère. Cette adaptation est à la portée de l'homme de
20 l'art en suivant les indications ci-après : à extrait sec donné, la proportion maximale de comonomère admissible pour atteindre une viscosité donnée dans un solvant donné sera d'autant plus élevée que :

- le groupe alkyle inférieur est plus important, c'est-
25 à-dire comprend davantage d'atomes de carbone.
- à taille égale du groupe alkyle inférieur, on remplace un méthacrylate par un acrylate.

Ainsi, toujours en fonction de l'objectif visé par la présente invention, il pourra être nécessaire de
30 restreindre à une valeur sensiblement inférieure à 90 parties en poids la proportion de comonomère dans le copolymère lorsque ledit comonomère est un méthacrylate d'alkyle inférieur tel que le méthacrylate de méthyle ou bien le méthacrylate de diméthylaminoéthyle : dans le
35 premier cas cette proportion sera limitée à 45 parties en poids environ pour un extrait sec de 40% à 50% environ, dans le second cas elle sera limitée à 75 parties environ.

Comme hydrocarbure dans lequel les (co)polymères selon l'invention sont mis en solution, on peut citer notamment les hydrocarbures aliphatiques saturés linéaires, ramifiés ou cycliques possédant de 6 à 14 atomes de carbone
5 tels que le cyclohexane, le n-heptane, le méthylcyclohexane, le n-octane, le n-décane, le n-dodécane, le cycloheptane, le cyclooctane, l'éthylcyclohexane, l'éthylcyclopentane et leurs mélanges en toutes proportions.

Les solutions de (co)polymères selon l'invention
10 peuvent présenter un taux de matières sèches, ou extrait sec, atteignant jusqu'à 70% en poids environ tout en possédant une viscosité à température ambiante (20°C environ) relativement faible, comprise par exemple entre 80 et 3 000 mPa.s environ, qui permet de les utiliser sans
15 difficultés pour la formulation de revêtements tels que peintures et adhésifs en solvant.

Les solutions de (co)polymères selon l'invention peuvent être préparées en (co)polymérisant, dans un hydrocarbure aliphatique saturé possédant au moins 6 atomes de
20 carbone - et défini tel que précédemment - à une température comprise entre 70°C environ et la température d'ébullition dudit hydrocarbure - de préférence entre 70°C et 130°C environ - et en présence d'au moins un initiateur de radicaux libres, un système de monomère(s) à base de
25 (méth)acrylate d'alkyle, comprenant, pour 100 parties en poids de (méth)acrylate d'alkyle :

- de 10 à 100 parties en poids environ d'au moins un acrylate ou méthacrylate d'alkyle primaire supérieur tel que défini précédemment, et
- 30 - de 0 à 90 parties en poids environ d'au moins un comonomère tel que défini précédemment.

L'initiateur de radicaux libres, qui peut être un peroxyde, un hydroperoxyde ou un composé azoïque utilisé à raison de 0,5 à 1,5% environ en poids par rapport au
35 système de monomère(s), peut être introduit en une ou plusieurs fois dans le milieu de polymérisation. La température de polymérisation peut être maintenue

croissante pendant toute la durée de la polymérisation ou bien varier, par exemple par paliers, généralement de manière constante au fur et à mesure de l'avancement de la polymérisation. La durée de la polymérisation, bien
5 évidemment fonction de la température, est généralement comprise entre 4 et 10 heures environ. La proportion d'hydrocarbure saturé utilisé est fonction du taux de matières sèches, ou extrait sec, désiré et par conséquent fonction de l'application finale visée. Elle est généra-
10 lement au moins égale à 30% en poids environ du milieu de polymérisation. A l'issue du processus de polymérisation des monomères en présence, on obtient une solution de (co)polymère dans l'hydrocarbure saturé qui peut être utilisée en l'état pour certaines applications, notamment
15 la formulation de revêtements tels qu'adhésifs ou peintures en solvant.

Enfin un autre objet de la présente invention consiste en une composition de revêtement, telle qu'une composition de peinture ou bien une composition d'adhésif,
20 comprenant au moins une solution d'un polymère ou copolymère acrylique en solution dans un hydrocarbure aliphatique saturé tel que décrit précédemment. Une telle composition de revêtement présente, tant du point de vue de l'odeur que du point de vue toxicologique ou de la mise en oeuvre, des
25 avantages importants par rapport aux compositions de revêtements connues constituées de (co)polymères acryliques ou méthacryliques en solution dans des solvants hydrocarbonés aromatiques (benzène, toluène, xylènes, etc.) ou autres.

Les compositions de revêtement selon l'invention
30 peuvent être utilisées, selon leur température de transition vitreuse, comme :

- liants-dispersants, notamment pour pâtes pigmentaires, ou également liants principaux dans des formulations de peintures et encres en solvants, utilisés seuls ou
35 en combinaison avec des résines de type alkyde, caoutchouc chloré, époxy ou polyuréthane ;

- polymères ayant un pouvoir collant pour adhésifs sensibles à la pression dans des applications telles que : articles adhésifs ménagers, mousses de polyester auto-adhésives, rubans adhésifs ; ils sont
5 particulièrement adaptés aux adhésifs translucides en raison de leur résistance thermique et de leur résistance au rayonnement ultraviolet élevées ;
- polymères ayant un pouvoir collant pour formulation de colles en solvants pour revêtements de sols textiles
10 ou en poly(chlorure de vinyle) plastifié ;
- polymères ayant un pouvoir collant pour adhésifs de contact du type à encollage double face pour le bâtiment, par exemple, collage de plinthes en élastomères ou poly(chlorure de vinyle).

15 Lorsqu'elles sont utilisées comme liants-dispersants dans l'industrie des peintures et encres en solvants, les compositions de revêtement selon l'invention peuvent en outre comprendre :

- au moins un épaississant choisi parmi des argiles
20 modifiées organophiles telles que bentonite, montmorillonite, des huiles de ricin hydrogénées, etc. ;
- au moins un fongicide ou biocide, tel que notamment un dérivé chloro-alkylé, la dithio-2,2-bis (benzylméthylamide), un mélange de base chloracétamide et d'ester
25 organostannique, un sel de trialkylétain ou un mélange de sels d'isothiazolone ;
- au moins un pigment organique ou minéral, et
- au moins une charge telle qu'oxyde de titane, de zinc
30 alcalino-terreux, les silices, silicates et silicoaluminates, etc.

 Lorsqu'elles sont utilisées comme adhésifs sensibles à la pression, les compositions de revêtement selon l'invention peuvent en outre comprendre une solution
35 d'élastomère (du type caoutchouc naturel, copolymères styrène-butadiène, styrène-butadiène-styrène, styrène-isoprène-styrène, styrène-éthylène/isobutylène-styrène) en

quantité telle que le rapport en masse élastomère/(co)-
polymère (méth)acrylique ne dépasse pas 2/1 et soit
communément compris entre 1/2 et 2/1. Les solutions de
(co)polymères (méth)acryliques selon l'invention peuvent
5 être utilisées seules comme adhésifs sensibles à la
pression lorsque leur viscosité à température ambiante est
au moins égale à 2000 mPa.s.

Lorsqu'elles sont utilisées pour la formulation
de colles en solvants, les compositions de revêtement selon
10 l'invention comprennent généralement, outre le (co)polymère
(méth)acrylique selon l'invention, une solution alcoolique
de résines telles que la colophane, les résines de tall,
les esters de colophane ou de tall avec un polyalcool tel
que la pentaérythritol ou le diéthylèneglycol, ou encore
15 des sous-produits de distillation de la colophane, tels
qu'un brai demi-clair.

Le rapport en masse résine/(co)polymère (méth)-
acrylique est généralement compris entre 3/1 et 5/1, la
concentration de résine et (co)polymère dans la solution
20 étant de 60 à 75% environ en masse. A cette solution, on
ajoute souvent des charges (dans un rapport en poids
 $\frac{\text{charge}}{\text{résine} + (\text{co})\text{polymère}}$ allant jusqu'à 2/1 environ) telles
25 que craie d'origine fossile, silices broyées, kaolin, ainsi
que des plastifiants (de type phtalates par ex.) et des
résines liquides d'hydrocarbures en C₅ ou C₉.

Lorsqu'elles sont utilisées pour la formulation
d'adhésifs de contact, les compositions de revêtement selon
30 l'invention comprennent généralement, outre le (co)polymère
(méth)acrylique selon l'invention, une solution d'élasto-
mère du type polychloroprène dans un rapport en masse
élastomère/(co)polymère de l'ordre de 1/1 environ ainsi que
des charges minérales (telles que craie ou silice broyée,
35 ou carbonate de calcium de type dolomitique) dans un
rapport en masse $\frac{\text{charge}}{\text{élastomère} + (\text{co})\text{polymère}}$ allant jusqu'à

1/1 environ. Elles peuvent comprendre en outre des résines tackifiantes de type polyterpène-phénolique.

Les exemples qui suivent sont fournis à titre purement illustratif et non limitatif de la présente invention.

EXEMPLES 1 à 9

On (co)polymérise, en présence de 100 g de n-heptane, à la température de 80°C et pendant une durée de 10 heures, au moyen d'azobisisobutyronitrile comme initiateur de radicaux libres, un mélange de X grammes de méthacrylate de 3,3,5-triméthylhexyle et de Y grammes d'acrylate de n-butyle. La viscosité η du (co)polymère en solution obtenu est mesurée à 20°C à l'aide d'un rhéomètre ou d'un viscosimètre Brookfield conformément à la norme T-3029, exprimée en mPa.s et indiquée au Tableau I ci-après en fonction de X et Y, ainsi que la température de transition vitreuse Tg exprimée en °C.

TABLEAU I

Exemple	X	Y	η	Tg
1	100	0	165	+3
2	90	10	170	-3
3	80	20	180	-9
4	70	30	190	-15
5	60	40	195	-21
6	50	50	200	-26
7	40	60	215	-31
8	30	70	225	-36
9	20	80	235	-41

EXEMPLES 10 à 14

On reproduit la procédure expérimentale des exemples précédents en remplaçant l'acrylate de n-butyle par le méthacrylate de n-butyle. La viscosité η et la température de transition vitreuse T_g du copolymère en solution obtenu sont mesurées comme aux exemples précédents et indiquées au Tableau II ci-après.

TABLEAU II

Exemple	10	11	12	13	14
X	80	60	50	40	30
Y	20	40	50	60	70
η	210	265	340	415	1060
T_g	+8	+13	+16	+18	+21

EXEMPLES 15 à 18

On reproduit la procédure expérimentale des Exemples 1 à 9 en remplaçant l'acrylate de n-butyle par le méthacrylate de méthyle. La viscosité η et la température de transition vitreuse T_g du copolymère en solution obtenu sont mesurées comme aux exemples précédents et indiquées au Tableau III ci-après.

TABLEAU III

Exemple	15	16	17	18
X	90	80	70	50
Y	10	20	30	50
η	205	435	2450	n.m.
T_g	+10	+18	+27	+46

n.m. : non mesurable (polymère gélifié)

EXEMPLE 19

On copolymérise, comme à l'Exemple 5 mais en présence de 150 g de n-heptane, un mélange de 60 g de méthacrylate de 3,5,5-triméthylhexyle et de 40 g de 5 méthacrylate de méthyle. Le copolymère en solution obtenu possède une viscosité à 20°C, mesurée comme aux exemples précédents, égale à 2500 mPa.s.

EXEMPLES 20 à 26

On reproduit la procédure expérimentale des Exemples 1 à 9 en remplaçant l'acrylate de n-butyle par le méthacrylate de diméthylaminoéthyle. La viscosité η et la température de transition vitreuse T_g du copolymère en solution obtenu sont mesurées comme aux exemples précédents et indiquées au Tableau IV ci-après.

TABLEAU IV

Exemple	X	Y	η	T_g
20	90	10	185	+4
21	80	20	195	+6
22	70	30	280	+7
23	60	40	310	+9
24	50	50	330	+10
25	40	60	590	+12
26	30	70	700	+14

35 EXEMPLE 27

On reproduit la procédure expérimentale de l'Exemple 1 en remplaçant, en tant que solvant de polymérisation, le n-heptane par l'acétate d'éthyle. L'homopolymère en solution obtenu possède une viscosité à

20°C, mesurée comme aux exemples précédents, égale à 170 mPa.s.

EXEMPLE 28

On reproduit la procédure expérimentale de l'Exemple 1 en remplaçant, en tant que solvant de polymérisation, le n-heptane par la méthyléthylcétone. L'homopolymère en solution obtenu possède une viscosité à 20°C, mesurée comme aux exemples précédents, égale à 100 mPa.s.

10 EXEMPLES 29 à 36

On reproduit la procédure expérimentale des Exemples 1 à 8 en remplaçant le méthacrylate de 3,3,5-triméthylhexyle par l'acrylate de 3,3,5-triméthylhexyle. La viscosité η et la température de transition vitreuse Tg du (co)polymère en solution obtenu sont mesurées comme aux exemples précédents et indiquées au Tableau V ci-après.

TABLEAU V

Exemple	X	Y	η	Tg
29	100	0	95	-58
30	90	10	125	-57
31	80	20	135	-56
32	70	30	150	-55
33	60	40	160	-54
34	50	50	170	-54
35	40	60	180	-53
36	30	70	190	-52

EXEMPLES 37 à 45

On reproduit la procédure expérimentale des Exemples 2 à 9 en remplaçant le méthacrylate de 3,3,5-triméthylhexyle par l'acrylate correspondant et en remplaçant l'acrylate de n-butyle par le méthacrylate correspondant. La viscosité η et la température de transition vitreuse T_g du copolymère en solution obtenu sont mesurées comme aux exemples précédents et indiquées au Tableau VI ci-après.

10

TABLEAU VI

	Exemple	X	Y	η	T_g
15	37	90	10	108	-51
	38	80	20	122	-44
20	39	70	30	148	-37
	40	60	40	164	-29
	41	50	50	212	-21
25	42	40	60	276	-12
	43	30	70	344	- 3
	44	20	80	600	+ 7
30	45	10	90	1100	+18

EXEMPLES 46 et 47

On reproduit la procédure expérimentale des Exemples 2 et 3 en remplaçant le méthacrylate de 3,3,5-triméthylhexyle par l'acrylate correspondant et l'acrylate de n-butyle par le méthacrylate de méthyle. Le copolymère en solution obtenu présente une viscosité à 20°C, mesurée comme aux exemples précédents, égale respectivement à 116 mPa.s (exemple 46 : X = 90 et Y = 10) et à 180 mPa.s (exemple 47 : X = 80 et Y = 20).

REVENDEICATIONS

- 1 - (Co)polymères à base de (méth)acrylate d'alkyle en solution dans un hydrocarbure aliphatique saturé, caractérisés en ce que pour 100 parties en poids de 5 (méth)acrylate d'alkyle, ils comprennent :
- de 10 à 100 parties en poids environ d'au moins un acrylate ou méthacrylate d'alkyle primaire supérieur dont le groupe alkyle primaire supérieur possède au moins 8 atomes de carbone, et
 - 10 - de 0 à 90 parties en poids environ d'au moins un comonomère choisi parmi les acrylates et méthacrylates d'alkyle primaire inférieur dont le groupe alkyle primaire inférieur possède de 1 à 6 atomes de carbone et les acrylates et méthacrylates de dialkylamino-15 alkyle dont les groupements alkyle possèdent de 1 à 6 atomes de carbone environ,
- et en ce que ledit hydrocarbure aliphatique saturé possède au moins 6 atomes de carbone.
- 2 - (Co)polymères en solution selon la revendi-20 cation 1, caractérisés en ce que le groupe alkyle primaire supérieur est choisi parmi les groupes 2-éthylhexyle et 3,5,5-triméthylhexyle.
- 3 - (Co)polymères en solution selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisés en ce que le taux de 25 matières sèches de la solution atteint jusqu'à 70% en poids.
- 4 - (Co)polymères en solution selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisés en ce que la viscosité de la solution à température ambiante est comprise entre 80 30 et 3000 mPa.s.
- 5 - Procédé de préparation d'un (co)polymère en solution selon l'une des revendications 1 à 4, comprenant la (co)polymérisation, dans un hydrocarbure aliphatique saturé possédant au moins 6 atomes de carbone, à une 35 température comprise entre 70°C et la température d'ébullition dudit hydrocarbure et en présence d'au moins un initiateur de radicaux libres, d'un système de monomère(s)

à base de (méth)acrylate d'alkyle comprenant, pour 100 parties en poids de (méth)acrylate d'alkyle :

- de 10 à 100 parties en poids d'environ d'au moins un acrylate ou méthacrylate d'alkyle primaire supérieur dont le groupe alkyle primaire supérieur possède au moins 8 atomes de carbone, et
- de 0 à 90 parties en poids environ d'au moins un comonomère choisi parmi les acrylates et méthacrylates d'alkyle primaire inférieur dont le groupe alkyle primaire inférieur possède de 1 à 6 atomes de carbone et les acrylates et méthacrylates de dialkylamino-alkyle dont les groupements alkyle possèdent de 1 à 6 atomes de carbone.

6 - Composition de revêtement comprenant au moins un (co)polymère en solution selon l'une des revendications 1 à 4.

7 - Composition de revêtement selon la revendication 6 utilisée comme liant dans des formulations de peintures et encres en solvants, seule ou en combinaison avec au moins une résine choisie parmi les résines de type alkyde, caoutchouc chloré, époxy ou polyuréthane.

8 - Composition de revêtement selon la revendication 6 utilisée comme adhésif sensible à la pression soit seule lorsque sa viscosité à température ambiante est au moins égale à 2000 mPa.s, soit en combinaison avec une solution d'élastomère.

9 - Composition de revêtement selon la revendication 6 utilisée pour la formulation de colles en solvants, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre une solution alcoolique d'une résine choisie parmi la colophane, les sous-produits de distillation de la colophane, les résines de tall et les esters de colophane ou de tall avec un polyalcool.

10 - Composition de revêtement selon la revendication 6 utilisée pour la formulation d'adhésifs de contact, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre une solution d'élastomère, une charge minérale et, le cas échéant, une résine tackifiante de type polyterpène-phénolique.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/FR91/00280

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (If several classification symbols apply, indicate all) *		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
IPC ⁵ : C08F 220/18, C09D 133/04		
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched ⁷		
Classification System	Classification Symbols	
IPC ⁵	C08F	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched *		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT *		
Category *	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³
A	GB, A, 1388381 (ICI LTD) 26 March 1975	1
A	DE, A, 3114090 (BASF AG) 28 October 1982	1
A	DE, A, 2060545 (RÖHM GMBH) 29 June 1972	1

<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>* Special categories of cited documents: ¹⁰</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"&" document member of the same patent family</p> </div> </div>		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report	
29 May 1991 (29.05.91)	10 July 1991 (10.07.91)	
International Searching Authority	Signature of Authorized Officer	
European Patent Office		

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.**

FR 9100280
SA 46515

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 03/07/91. The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

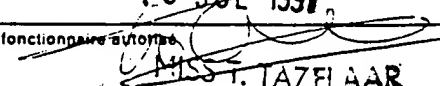
Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB-A- 1388381	26-03-75	AU-B- 464805	22-08-75
		AU-A- 3872972	09-08-73
		BE-A- 779102	08-08-72
		DE-A- 2205171	24-08-72
		FR-A- 2126747	06-10-72
		NL-A- 7201474	10-08-72

DE-A- 3114090	28-10-82	None	

DE-A- 2060545	29-06-72	BE-A- 776466	04-04-72
		FR-A- 2117189	21-07-72
		GB-A- 1327530	22-08-73
		NL-A- 7116801	13-06-72

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale N° PCT/FR 91/00280

I. CLASSEMENT DE L'INVENTION (si plusieurs symboles de classification sont applicables, les indiquer tous) ⁷		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
CIB ⁵ : C 08 F 220/18, C 09 D 133/04		
II. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTÉ		
Documentation minimale consultée ⁸		
Système de classification	Symboles de classification	
CIB ⁵	C 08 F	
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où de tels documents font partie des domaines sur lesquels la recherche a porté ⁹		
III. DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS ¹⁰		
Catégorie [*]	Identification des documents cités, ¹¹ avec indication, si nécessaire, des passages pertinents ¹²	N° des revendications visées ¹³
A	GB, A, 1388381 (ICI LTD.) 26 mars 1975 ---	1
A	DE, A, 3114090 (BASF AG) 28 octobre 1982 ---	1
A	DE, A, 2060545 (RÖHM GMBH) 29 juin 1972 -----	1
<p>[*] Catégories spéciales de documents cités: ¹¹</p> <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 48%;"> <p>« A » document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>« E » document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>« L » document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)</p> <p>« O » document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>« P » document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p> </div> <div style="width: 48%;"> <p>« T » document ultérieur publié postérieurement à la date de dépôt international ou à la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention</p> <p>« X » document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive</p> <p>« Y » document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier.</p> <p>« & » document qui fait partie de la même famille de brevets</p> </div> </div>		
IV. CERTIFICATION		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale	
29 mai 1991	10 JUL 1991	
Administration chargée de la recherche internationale OFFICE EUROPEEN DES BREVETS	Signature du fonctionnaire autorisé  MISS T. TAZELAAR	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE
RELATIF A LA DEMANDE INTERNATIONALE NO.**

FR 9100280
SA 46515

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche internationale visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 03/07/91
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
GB-A- 1388381	26-03-75	AU-B- 464805	22-08-75
		AU-A- 3872972	09-08-73
		BE-A- 779102	08-08-72
		DE-A- 2205171	24-08-72
		FR-A- 2126747	06-10-72
		NL-A- 7201474	10-08-72

DE-A- 3114090	28-10-82	Aucun	

DE-A- 2060545	29-06-72	BE-A- 776466	04-04-72
		FR-A- 2117189	21-07-72
		GB-A- 1327530	22-08-73
		NL-A- 7116801	13-06-72

EPO FORM P0072

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82